



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05325983 A**(43) Date of publication of application: **10 . 12 . 93**

(51) Int. Cl. **H01M 4/88**  
**H01M 4/86**  
**H01M 8/02**  
**H01M 8/10**

(21) Application number: **04127484**(22) Date of filing: **20 . 05 . 92**(71) Applicant: **MITSUBISHI ELECTRIC CORP**

(72) Inventor: **MITSUTA KENRO**  
**MAEDA HIDEO**  
**MURAHASHI TOSHIAKI**

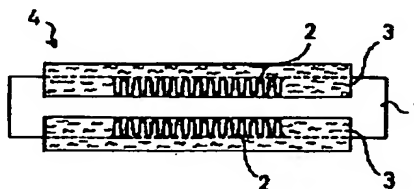
(54) **MANUFACTURE OF ELECTROCHEMICAL DEVICE** when it is swollen by absorbing moisture.  
**USING SOLID HIGH MOLECULAR**  
**ELECTROLYTIC FILM**

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

## (57) Abstract

**PURPOSE:** To provide a method of manufacturing an electrochemical device using a solid high molecular electrolytic film wherein a three-dimensional reaction interface, formed between the solid high molecular electrolytic film and an electrode catalytic layer, can be maintained with no particular operation to facilitate manufacturing work.

**CONSTITUTION:** A solid high molecular electrolytic film 1 and an electrode base material 3 are hot-pressed at a temperature of 130°C or higher and less than 210°C by interposing an electrode catalytic layer 2, and a surface of the electrode base material 3 bites into the solid high molecular electrolytic film to a 30μm or more depth. By the constitution thus obtained, a three-dimensional reaction interface can be formed between the electrode catalytic layer 2 and the solid high molecular electrolytic film 1, to also prevent the electrode base material 3 from separating and coming off from the solid high molecular electrolytic film 1 even



特開平5-325983

(43)公開日 平成5年(1993)12月10日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/88	Z		
	4/86	M		
	8/02	E	9062-4K	
	8/10		9062-4K	

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

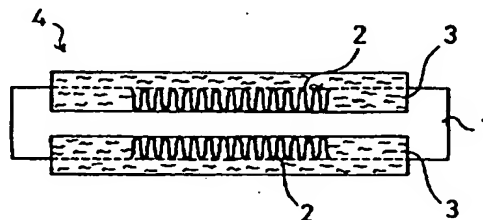
(21)出願番号	特願平4-127484	(71)出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22)出願日	平成4年(1992)5月20日	(72)発明者	光田 憲朗 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内
		(72)発明者	前田 秀雄 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内
		(72)発明者	村橋 俊明 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法

## (57)【要約】

【目的】 固体高分子電解質膜と電極触媒層との間に形成された3次元的反応界面を特別な操作をすることなく維持でき、かつ、製造作業も容易な固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法を提供する。

【構成】 電極触媒層2を挟んで固体高分子電解質膜1と電極基材3とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、前記電極基材3の表面を前記固体高分子電解質膜内に30μm以上の深さまで食い込ませた。このことにより、電極触媒層2と固体高分子電解質膜1と間に3次元的反応界面を形成できると共に、固体高分子電解質膜1が吸湿して膨張しても電極基材3が固体高分子電解質膜1から外れたり、脱落してしまうことはない。



4：固体高分子電解質型電極（電気化学デバイス）

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、前記電極基材の表面を前記固体高分子電解質膜内に30μm以上の深さまで食い込ませたことを特徴とする固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法。

【請求項2】 電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、前記電極基材の表面を前記固体高分子電解質膜内に30μm以上の深さまで食い込ませると共に、前記電極基材全体を前記固体高分子電解質膜内に食い込ませたことを特徴とする固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、燃料電池や電界槽およびガスセンサ等に使用される固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質膜に電極触媒層を取り付けた電気化学デバイスは燃料電池や電界槽等に広く用いられている。そしてこのような電気化学デバイスでは電極触媒層の利用効率を高めるために種々の製造方法が提案されている。例えば特公平2-4987号公報で示されるものでは、固体高分子電解質膜の表面を研磨材等を用いて粗面化し、この部分に電極触媒層を固着することにより、固体高分子電解質膜と電極触媒層との間の反応界面を3次元的に拡大し、このことにより、電極触媒層の利用効率を高めている。

【0003】また、特開平3-167752号公報で示されるものでは、電極触媒層の表面をプレス治具にて凹凸形状に仕上げ、この電極触媒層を固体高分子電解質膜に密着させることにより、固体高分子電解質膜と電極触媒層との間の反応界面を3次元的に拡大し、このことにより、電極触媒層の利用効率を高めている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の電気化学デバイスでは、いずれについても、固体高分子電解質膜が水分を吸収して大幅に膨張すると固体高分子電解質膜と電極触媒層との3次元的反応界面が物理的に外れて離れやすいという問題があった。このため、このような電気化学デバイスでは固体高分子電解質膜が吸湿しても膨張しないように、この電気化学デバイスの動作いかにらず、常時固体高分子電解質膜と電極触媒層との間にかんりの面圧をかけておく必要があった。また、上記電気化学デバイスでは、いずれも粗面化の工程を必要とし、その製造作業も容易ではなかった。

【0005】この発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、固体高分子電解質膜と電極

触媒層との間に形成された3次元的な反応界面を特別な操作をすることなく維持でき、かつ、製造作業も容易な固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この発明の第1の発明に係る固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法は、電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、電極基材の表面を固体高分子電解質膜内に30μm以上の深さまで食い込ませたことを特徴とする。

【0007】この発明の第2の発明に係る固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法は、電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、電極基材の表面を固体高分子電解質膜内に食い込ませたことを特徴とする。

## 【0008】

【作用】第1の発明において、ホットプレスの温度を130℃以上210℃未満としたのは、固体高分子電解質膜に熱分解を生じさせることなく電極基材を小さな面圧で固体高分子電解質膜内に食い込ませることができからである。また、第1の発明において、電極基材の表面を固体高分子電解質膜内に30μmの以上の厚さまで食い込ませたのは、固体高分子電解質膜が吸湿して膨張しても電極基材が固体高分子電解質膜側から一部外れたり、脱落するのを防止するためであり、かつ、固体高分子電解質膜と電極触媒層との間に3次元的な反応界面を形成するためである。

【0009】第2の発明において、電極基材全体を固体高分子電解質膜内に食い込ませたのは、電極基材の固体高分子電解質膜側からの外れや脱落を一層防止するためである。

## 【0010】

【実施例】以下、この発明の実施例を図について説明する。

実施例1. 図1はこの発明の第1の発明に係る一実施例を示すホットプレス前の固体高分子電解質型電極を構成する各部材の側面図、図2はホットプレスして形成された固体高分子電解質型電極の側断面図である。

【0011】図において、1はイオンは通すが電子は通さない固体高分子電解質膜、2は厚さが50μm以下の薄い電極触媒層、3は所定の温度では固体高分子電解質膜1より硬い多孔質または空孔や隙間の多い導電性材料からなる電極基材、4はその両面に電極触媒層2が置かれた固体高分子電解質膜1を一对の電極基材3、3で挟み付けてホットプレスし、電極基材3が固体高分子電解質膜1の内方に30μm以上の深さまで食い込んでいる電気化学デバイスとしての固体高分子電解質型電極であ

る。

【0012】ここで、固体高分子電解質膜1として使用できるものには、例えばイー・アイ・デュボン社 (E. I. Du Pont de Numours & Co) からナフィオン (Nafion) の商品名で販売されているスルホン化パーフルオロカーボン膜や、ダウ・ケミカル社 (Dow Chemical Co.) から販売されている同様な膜がある。また、電極触媒層2として使用できるものには、白金黒微粒子とポリテトラフルオロエチレン樹脂の分散液および固体高分子電解質膜を加水分解してイソプロピルアルコールを主成分とする溶媒に溶解した液を混練して50 $\mu$ m以下の厚さに圧延した薄膜シート、または白金黒微粒子の代わりに白金微粒子を担持した高表面積のカーボン粉末を用いて作成された薄膜シート、または固体高分子電解質膜1に直接無電解メッキされた白金微粒子層や固体高分子電解質膜1に物理的に付着した白金粒子等がある。さらに、電極基材3として使用できるものには、多孔質なカーボンペーパーや白金メッキしたチタン製のエキスパンドメタル板等がある。

【0013】つぎにホットプレスの条件について説明する。まず、ホットプレス時の一般的温度および圧力条件について説明する。固体高分子電解質膜1は一般に130 $^{\circ}$ C以上の温度で軟化し、210 $^{\circ}$ C以上の温度で熱分解を開始する。したがって、ホットプレスの温度は130 $^{\circ}$ C以上で210 $^{\circ}$ C未満の温度が望ましい。また、固体高分子電解質膜1は130 $^{\circ}$ C以上の温度では10kgf/cm<sup>2</sup>以上の面圧で容易に変形する。したがって、ホットプレスの圧力は10kgf/cm<sup>2</sup>以上となる。なお、電極基材3として前記カーボンペーパーを使用する場合には、カーボンの繊維が100kgf/cm<sup>2</sup>以上の面圧では切断されるおそれがあるため、ホットプレスの最高圧力は100kg/cm<sup>2</sup>未満が好ましいが、電極基材3として前記エキスパンドメタル板を使用する場合はこのような制限はない。

【0014】つぎに、ホットプレス時の電極基材3の表面の固体高分子電解質膜1に対する食い込み深さについて具体例を挙げて説明する。なお、この場合、固体高分子電解質膜1としてナフィオン117を使用した。電極基材3として厚さ0.1mmの前記カーボンペーパーを使用し、温度170 $^{\circ}$ C、圧力50kgf/cm<sup>2</sup>の条件でホットプレスして、カーボンペーパーの食い込み深さが70 $\mu$ mに達している場合は、ホットプレスしてできたこの固体高分子電解質型電極4を水中で2昼夜放置しても、固体高分子電解質膜1が膨張してカーボンペーパーに外れや脱落が生じることはなく、かつ、固体高分子電解質型電極4の電気化学デバイスとしての機能も維持されている。

【0015】また、電極基材3として前記エキスパンドメタル板を使用すると、同一温度・圧力で上記の場合よ

りさらに食い込み深さを大きくすることができるが、温度を下げてエキスパンドメタル板をホットプレスにより30 $\mu$ m以上食い込ませた場合、できた固体高分子電解質型電極4はその固体高分子電解質膜1が吸湿した場合でも、エキスパンドメタル板の外れや脱落はなく、かつ、エキスパンドメタル板の電極基材3としての集電機能に支障はなかった。

【0016】一方、電極基材3としてカーボンペーパーとエキスパンドメタル板のいずれを使用した場合でも、その固体高分子電解質膜1への食い込み深さが30 $\mu$ m未満の場合は、ホットプレス後、固体高分子電解質膜1が吸湿して膨張すれば、電極基材3が固体高分子電解質膜1から一部外れたり、脱落してしまいうおそれが強かった。

【0017】その他種々の実験結果から、電極基材3の固体高分子電解質膜1内への食い込み深さは、ホットプレス時の温度・圧力条件のみならず、電極触媒層2の組成と厚さ、電極基材3の材質と形状、固体高分子電解質膜1の種類等によっても変化することがわかったが、いずれにしても、吸湿による電極基材3の固体高分子電解質膜1からの脱落を防止するために電極基材3の固体高分子電解質膜1内への食い込み深さは30 $\mu$ m以上あることが望ましいことがわかった。

【0018】つぎに上記条件でホットプレスし、電極基材3が固体高分子電解質膜1内へ30 $\mu$ m以上食い込んでいる場合の電極触媒層2周りの状態について説明する。固体高分子電解質型電極4の電極触媒層2の断面を走査形電子顕微鏡で観察すると、図2で示されるように、電極触媒層2と固体高分子電解質膜1との反応界面が3次元的に形成されていることがわかる。

【0019】すなわち、ホットプレス時に、固体高分子電解質膜1が電極基材3の孔部内に入り込もうとする。電極基材3の孔部内に侵入しようとする固体高分子電解質膜1の動きにより、固体高分子電解質膜1と電極基材3との間に配置された電極触媒層2は伸ばされて電極基材3の孔部内に山形状またはポリープ状の突起(断面のみ見ると図2で示されるように蛇腹状に見える)となって侵入する。同時に、固体高分子電解質膜1も電極基材3の孔部内を電極触媒層2の突起の内面側まで入り込んでいて、電極触媒層2と固体高分子電解質膜1との反応界面は3次元的に形成され、この反応界面は平面的なものに比べ拡大されている。したがって、この固体高分子電解質型電極4では電極触媒層2の利用率高めることができ、固体高分子電解質型電極4は小型で高性能な電気化学デバイスとして利用される。

【0020】実施例2。実施例1では温度が130 $^{\circ}$ Cから210 $^{\circ}$ Cの条件下で電極基材3の表面を固体高分子電解質膜1内に30 $\mu$ m以上の深さで食い込ませるようにホットプレスしたが、この実施例2ではこの条件はそのまま守った状態で、電極基材3全体を固体高分子電解質

5

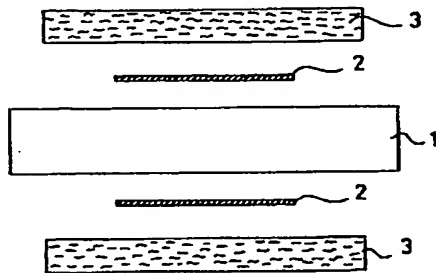
膜1内にすっぽり埋め込むように食い込ませた。このことにより、電極基材3の固体高分子電解質膜1からの脱落がより防止される。但し、この場合、両側の電極基材3どうしが接触すれば電気化学デバイスとしての機能が失われるため、この点は注意する必要がある。

【0021】なお、実施例1および実施例2では、固体高分子電解質膜1の両面側に電極触媒層2と電極基材3とを食い込ませる電気化学デバイスについて説明したが、固体高分子電解質膜1の片面側にのみ電極触媒層2と電極基材3とを食い込ませる電気化学デバイスに対してもこの発明は適用できる。

【0022】

【発明の効果】以上の説明から明らかなようにこの発明の第1の発明によれば、電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、電極基材の表面を固体高分子電解質膜内に30μm以上の深さまで食い込ませたので、固体高分子電解質膜と電極触媒層との間に3次元的な反応界面を形成できると共に、この反応界面を特別な

【図1】



- 1 : 固体高分子電解質膜
- 2 : 電極触媒層
- 3 : 電極基材

6

操作をすることなく維持できる。また、この第1の発明によれば、従来の電気化学デバイスのように粗面化の工程が不要であり、固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造作業の容易化も図ることができる。

【0023】またこの発明の第2の発明によれば、ホットプレスにあたり、電極基材全体を固体高分子電解質膜内に食い込ませるようにしたので、電極基材の固体高分子電解質膜側からの外れや脱落が一層なくなる。

【図面の簡単な説明】

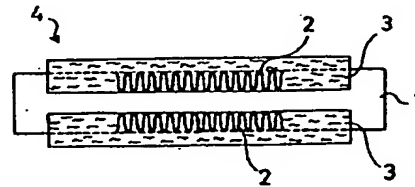
10 【図1】この発明の実施例1に関するホットプレス前の固体高分子電解質型電極を構成する各部材の側面図である。

【図2】この発明の実施例1に関する固体高分子電解質型電極の側断面図である。

【符号の説明】

- 1 固体高分子電解質膜
- 2 電極触媒層
- 3 電極基材
- 4 固体高分子電解質型電極（電気化学デバイス）

【図2】



4 : 固体高分子電解質型電極（電気化学デバイス）

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第1区分  
【発行日】平成10年(1998)11月4日

【公開番号】特開平5-325983  
【公開日】平成5年(1993)12月10日  
【年通号数】公開特許公報5-3260  
【出願番号】特願平4-127484  
【国際特許分類第6版】

H01M 4/88  
4/86  
8/02  
8/10

【F1】

H01M 4/88 Z  
4/86 M  
8/02 E  
8/10

【手続補正書】

【提出日】平成9年5月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、前記電極基材の表面を前記固体高分子電解質膜内に30μm以上の深さまで食い込ませ前記電極触媒層を屈曲させたことを特徴とする固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法。

【請求項2】電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、前記電極基材全体を前記固体高分子電解質膜内に食い込ませ、埋め込んだことを特徴とする固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明の第1の発明に係る固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法は、電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、電極基材の表面を固体高分子電解質膜内に

30μm以上の深さまで食い込ませ電極触媒層を屈曲させたことを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】この発明の第2の発明に係る固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造方法は、電極触媒層を挟んで固体高分子電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、電極基材全体を固体高分子電解質膜内に食い込ませ、埋め込んだことを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】第2の発明において、電極基材全体を固体高分子電解質膜内に食い込ませ、埋め込んだのは、電極基材の固体高分子電解質膜側からの外れや脱落を一層防止するためである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】

【発明の効果】以上の説明から明らかなようにこの発明の第1の発明によれば、電極触媒層を挟んで固体高分子

電解質膜と電極基材とを130℃以上210℃未満の温度下でホットプレスして、電極基材の表面を固体高分子電解質膜内に30μm以上の深さまで食い込ませ電極触媒層を屈曲させたので、固体高分子電解質膜と電極触媒層との間に3次元的な反応界面を形成できると共に、この反応界面を特別な操作をすることなく維持できる。また、この第1の発明によれば、従来の電気化学デバイスのように粗面化の工程が不要であり、固体高分子電解質膜を用いた電気化学デバイスの製造作業の容易化も図ることができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】またこの発明の第2の発明によれば、ホットプレスにあたり、電極基材全体を固体高分子電解質膜内に食い込ませ、埋め込むようにしたので、電極基材の固体高分子電解質膜側からの外れや脱落が一層なくなる。